

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-215853
(43)Date of publication of application : 30.07.2003

(51)Int.Cl. G03G 9/097
C08G 63/688

(21)Application number : 2002-017856 (71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD
(22)Date of filing : 28.01.2002 (72)Inventor : KISHIMOTO TAKUJI

(54) ELECTRIFICATION CONTROLLING RESIN AND ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrification controlling resin suitable for obtaining a toner having excellent stability of the charge amount and excellent dispersibility of a coloring agent and to provide an electrophotographic toner having excellent stability of the charge amount, excellent dispersibility of a coloring agent, causing no fog, having high print density and excellent balance in low temperature fixing property and high temperature storage property and hardly causing color transfer or sticking to a resin sheet.

SOLUTION: The electrification controlling resin comprises polyester resin produced by polymerizing and condensing at least (A) a divalent carboxylic acid compound having a cyclic structure, (B) a dihydric alcohol having a cyclic structure and (C) a polyvalent carboxylic acid compound having a sulfonate group or its salt and/or polyhydric alcohol. The obtained electrification controlling resin is mixed with a coloring agent in a polymerizable monomer, and the mixture is changed into droplets in water and subjected to suspension polymerization to obtain color particles. Silica or the like is externally added to the particles to obtain the electrophotographic toner.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-215853
(P2003-215853A)

(43) 公開日 平成15年7月30日 (2003.7.30)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーマコード* (参考) |
|---------------------------|------|----------------|-----------------|
| G 0 3 G 9/097 | | C 0 8 G 63/688 | 2 H 0 0 5 |
| C 0 8 G 63/688 | | G 0 3 G 9/08 | 3 4 4 4 J 0 2 9 |

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2002-17856(P2002-17856)

(22) 出願日 平成14年1月28日 (2002.1.28)

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 岸本 琢治

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 帯電制御樹脂及び電子写真用トナー

(57) 【要約】

【課題】 帯電量の安定性に優れ、着色剤の分散性に優れたトナーを得るために好適な帯電制御樹脂を提供すること、及び帯電量の安定性に優れ、着色剤の分散性に優れ、カブリの発生がなく、印字濃度が高く、さらに低温定着性及び高温保存性のバランスに優れ、樹脂シートへの色写りや貼り付きを起こし難い電子写真用トナーを提供する。

【解決手段】 少なくとも、環構造を有する2価カルボン酸化合物 (A)、環構造を有する2価アルコール

(B) 及びスルホン酸基若しくはその塩を含有する多価カルボン酸化合物及び／又は多価アルコール (C) を重縮合してなるポリエステル樹脂からなる帯電制御樹脂を得る。この帯電制御樹脂を着色剤とともに重合性単量体中に混合し、この混合物を水中で液滴化し、懸濁重合することによって着色粒子を得、これにシリカなどを外添して電子写真用トナーを得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 スルホン酸基若しくはその塩を含有する多価カルボン酸化合物（A1）及び／又は多価アルコール（A2）を必須成分として重縮合してなるポリエステル樹脂からなる帯電制御樹脂。

【請求項2】 スルホン酸基若しくはその塩を含有する多価カルボン酸化合物（A1）及び／又は多価アルコール（A2）並びに環式2価カルボン酸化合物（B）を重縮合してなるポリエステル樹脂からなる帯電制御樹脂。

【請求項3】 スルホン酸基若しくはその塩を含有する多価カルボン酸化合物（A1）及び／又は多価アルコール（A2）、環式2価カルボン酸化合物（B）並びに環式2価アルコール（C）を重縮合してなるポリエステル樹脂からなる帯電制御樹脂。

【請求項4】 スルホン酸基若しくはその塩を含有する多価カルボン酸化合物（A1）及び／又は多価アルコール（A2）、環式2価カルボン酸化合物（B）、環式2価アルコール（C）並びに鎖式2価アルコール（E）を重縮合してなるポリエステル樹脂からなる帯電制御樹脂。

【請求項5】 環式2価カルボン酸化合物（B）が、脂環族2価カルボン酸化合物である請求項2～4記載の帯電制御樹脂。

【請求項6】 環式2価アルコール（C）が、脂環族2価アルコールである請求項2～5記載の帯電制御樹脂。

【請求項7】 脂環族2価カルボン酸化合物が、脂環を構成する隣り合った2個の炭素原子それぞれにカルボキシル基又はカルボン酸誘導体基が結合した化合物である請求項5記載の帯電制御樹脂。

【請求項8】 環式2価アルコール（C）が、ビス（ヒドロキシシクロヘキシル）－アルカンである請求項6記載の帯電制御樹脂。

【請求項9】 請求項1～8記載のいずれかの帯電制御樹脂、結着樹脂及び着色剤を含有してなる電子写真用トナー。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、帯電制御樹脂及びそれをを用いた電子写真用トナーに関するものであり。詳細には帯電量をコントロールするために用いられる及びその帯電制御樹脂と結着樹脂と着色剤とを含有する電子写真用トナーに関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、フルカラー電子写真装置、特にデジタル化されたフルカラー電子写真装置が注目されてきており、OA化の伸展に伴って広く市場に展開しつつある。電子写真装置に用いられる電子写真用トナー（以下、単に「トナー」ということがある。）としては、主に、結着樹脂に、着色剤、帯電制御剤等を加えて混練し、次いで粉碎、さらに分級する、いわゆる粉碎法によ

って製造される粒子（粉碎法粒子）、又は、重合性単量体、着色剤、帯電制御剤等の混合物を懸濁重合、乳化重合、分散重合などの方法で重合して、必要に応じて会合させることによって製造される粒子（重合法粒子）とが主に用いられている。

【0003】帯電制御剤として、含金属染料、カルボキシル基または窒素含有基を有する有機化合物並びにそれらの金属錯体等が用いられていたが、近年では高速化、カラー化などに伴い、非汚染性、低温定着性及び画像表面光沢に優れたトナーが得られやすい樹脂製の帯電制御剤（以下、「帯電制御樹脂」という。）が種々提案されている。例えば、スルホン酸基を含有する（メタ）アクリル酸エステル系重合体を帯電制御樹脂として用いることが提案されている。しかしながら、超高速印刷や超細密カラー印刷においては帯電の安定性、着色剤の分散性が不十分であり、かぶりの発生、画像濃度低下などが起きやすかった。また、塩化ビニル樹脂シートに色写りや、貼り付きを起こすことがあった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明はかかる事情に鑑みなされたものであって、帯電量の安定性に優れ、且つ着色剤の分散性に優れたトナーを得るために好適な帯電制御樹脂を提供することを目的とする。更に、本発明は、帯電量の安定性に優れ、着色剤の分散性に優れ、カブりの発生がなく、印字濃度が高く、さらに低温定着性及び高温保存性のバランスに優れ、樹脂シートへの色写りや貼り付きを起こし難い電子写真用トナーを提供することを目的とする。本発明者は、上記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、スルホン酸基若しくはその塩を含有する多価カルボン酸化合物（A1）及び／又は多価アルコール（A2）を必須成分として重縮合してなるポリエステル樹脂が、帯電量の安定性、着色剤の分散性を大幅に向上させることを見出し、さらにそのポリエステル樹脂を帯電制御樹脂として用いたトナーが、帯電量の安定性に優れ、着色剤の分散性に優れ、さらに低温定着性及び高温保存性のバランスに優れ、樹脂シートへの色写りや貼り付きを起こし難いことを見出し、これらの知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0005】

【課題を解決するための手段】かくして、本発明によれば、スルホン酸基若しくはその塩を含有する多価カルボン酸化合物（A1）及び／又は多価アルコール（A2）を必須成分として重縮合してなるポリエステル樹脂からなる帯電制御樹脂が提供され、該帯電制御樹脂、結着樹脂及び着色剤を含有してなる電子写真用トナーが提供される。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明の帯電制御樹脂は、スルホン酸基若しくはその塩を含有する多価カルボン酸化合物（A1）及び／又は多価アルコール（A2）を必須成分

として重縮合してなるポリエステル樹脂からなるものである。

【0007】本発明の帯電制御樹脂を構成するスルホン酸基若しくはその塩を含有する多価カルボン酸化合物（A1）としては、スルホテレフタル酸、5-スルホイソフタル酸、5-スルホイソフタル酸メチルエステル、4-スルホフタル酸、4-スルホフタル酸無水物、4-スルホナフタレン-2, 7-ジカルボン酸、5-[4-スルホフェノキシ]イソフタル酸；5-スルホヘキサヒドロイソフタル酸、5-スルホヘキサヒドロイソフタル酸メチルエステル、4-スルホヘキサヒドロフタル酸、4-スルホヘキサヒドロフタル酸無水物などの芳香族多価スルホン酸；5-スルホテトラヒドロイソフタル酸、5-スルホテトラヒドロイソフタル酸メチルエステル、4-スルホテトラヒドロフタル酸、4-スルホテトラヒドロフタル酸無水物などの脂環族多価スルホン酸；及びそれらの塩等が挙げられる。スルホン酸塩としては、アンモニウム、Li、Na、K、Mg、Ca、Cu、Fe等の塩が挙げられる。特に帯電制御樹脂として用いる場合には、K塩またはNa塩が好ましい。また、スルホン酸基若しくはその塩を含有する多価アルコール（A2）としては、2, 3-ビス（ヒドロキシメチル）ベンゼンスルホン酸、3, 5-ビス（ヒドロキシメチル）ベンゼンスルホン酸、3, 4-ビス（ヒドロキシメチル）ベンゼンスルホン酸、2, 5-ビス（ヒドロキシメチル）ベンゼンスルホン酸及びそれらの塩等が挙げられる。スルホン酸塩としては、アンモニウム、Li、Na、K、Mg、Ca、Cu、Fe等の塩が挙げられる。特に帯電制御樹脂として用いる場合には、K塩またはNa塩が好ましい。

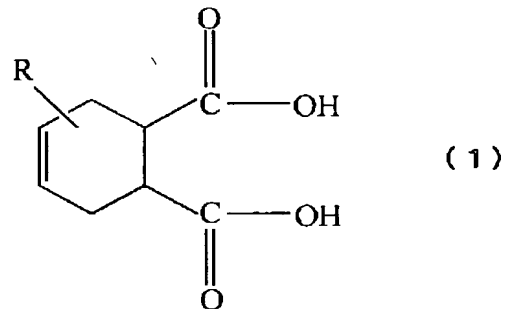
【0008】本発明ではスルホン酸基若しくはその塩を含有する多価カルボン酸化合物（A1）及び／又は多価アルコール（A2）の量は、帯電制御樹脂を構成する全単量体（全カルボン酸成分と全アルコール成分との合計）の、通常、0.2～20mol%、好ましくは、0.5～10mol%である。この多価カルボン酸化合物（A1）及び／又は多価アルコール（A2）を重縮合成分として含有することによって、トナー中の顔料の分散性が向上し、トナーの帯電性を制御することができる。

【0009】本発明の帯電制御樹脂には、環式2価カルボン酸化合物（B）を共重縮合することが好ましい。環式2価カルボン酸化合物（B）としては、芳香族2価カルボン酸化合物及び脂環族2価カルボン酸化合物が挙げられ、脂環族2価カルボン酸化合物が好ましい。芳香族2価カルボン酸化合物としては、1, 5-ナフタル酸、2, 6-ナフタル酸、ジフェン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸及びこれらのアルキル置換体、並びにこれらの酸無水物、ハロゲン化物、エステル化物、アミド化物などの誘導体が挙げられる。

【0010】脂環族2価カルボン酸化合物は、脂環構造と2個のカルボキシル基又はカルボン酸誘導体基とが分子構造中に存する化合物である。脂環構造としては、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロヘキセン環などの単環；ノルボルナン環、ノルボルネン環などの多環のものが挙げられる。好適な脂環族2価カルボン酸化合物としては、カルボキシル基又はカルボン酸誘導体基（アミド基、エステル基、酸無水物基、酸ハロゲン化物）が、脂環を構成する2個の炭素原子それぞれに結合してなる脂環族2価カルボン酸化合物；特に一般式（1）又は（2）で表される脂環族2価カルボン酸またはそれらの無水物のようなアルキル基が脂環に置換基として結合しているものである。なお、アルキル基としては、好ましくは炭素数1～8個のもの、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基などが挙げられる。

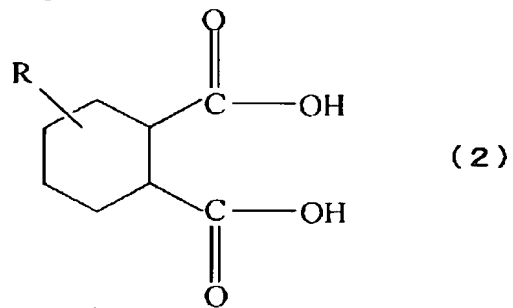
【0011】

【化1】



【0012】

【化2】



【0013】式（1）又は（2）中のRは、アルキル基である。

【0014】本発明で好ましく使用される脂環族2価カルボン酸化合物は、たとえば、ブタジエン、イソプレレン、ピペリレン、シクロペンタジエンなどのジエン化合物と；無水マレイン酸とを反応させ、必要に応じて水素化すること等によって得られる。脂環族2価カルボン酸化合物の具体例としては、テトラヒドロテレフタル酸、テトラヒドロイソフタル酸、テトラヒドロフタル酸；ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、

ヘキサヒドロフタル酸；3-アルキルテトラヒドロテレフタル酸、4-アルキルテトラヒドロテレフタル酸、3-アルキルテトラヒドロイソフタル酸、4-アルキルテトラヒドロイソフタル酸、3-アルキルテトラヒドロフタル酸、4-アルキルテトラヒドロフタル酸；3-アルキルヘキサヒドロテレフタル酸、4-アルキルヘキサヒドロテレフタル酸、3-アルキルヘキサヒドロイソフタル酸、4-アルキルヘキサヒドロイソフタル酸、3-アルキルヘキサヒドロフタル酸、4-アルキルヘキサヒドロフタル酸；3, 6-エンドメチレン-テトラヒドロテレフタル酸、3, 6-エンドメチレン-テトラヒドロイソフタル酸、3, 6-エンドメチレン-テトラヒドロフタル酸；3, 6-エンドメチレン-ヘキサヒドロテレフタル酸、3, 6-エンドメチレン-ヘキサヒドロイソフタル酸、3, 6-エンドメチレン-ヘキサヒドロフタル酸；

【0015】2-アルキル-3, 6-エンドメチレン-テトラヒドロテレフタル酸、3-アルキル-3, 6-エンドメチレン-テトラヒドロイソフタル酸、3-アルキル-3, 6-エンドメチレン-テトラヒドロフタル酸、2-アルキル-3, 6-エンドメチレン-テトラヒドロイソフタル酸、2-アルキル-3, 6-エンドメチレン-テトラヒドロフタル酸、3-アルキル-3, 6-エンドメチレン-ヘキサヒドロテレフタル酸、3-アルキル-3, 6-エンドメチレン-ヘキサヒドロイソフタル酸、3-アルキル-3, 6-エンドメチレン-ヘキサヒドロフタル酸；2-アルキル-3, 6-エンドメチレン-ヘキサヒドロイソフタル酸、3-アルキル-3, 6-エンドメチレン-ヘキサヒドロフタル酸、3-アルキル-3, 6-エンドメチレン-ヘキサヒドロフタル酸；が挙げられる。

【0016】脂環族2価カルボン酸化合物の誘導体の具体例としては、テトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、3-アルキルテトラヒドロフタル酸無水物、3-アルキルヘキサヒドロフタル酸無水物、4-アルキルテトラヒドロフタル酸無水物、4-アルキルヘキサヒドロフタル酸無水物などの酸無水物；エステル化物、ハロゲン化物、アミド化物等が挙げられる。これらは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。これらの中でも、3-アルキルテトラヒドロフタル酸、3-アルキルヘキサヒドロフタル酸、4-アルキルテトラヒドロフタル酸、4-アルキルヘキサヒドロフタル酸およびそれらの無水物が、流動性の高い帯電制御樹脂を与え、トナーに該帯電制御樹脂を用いた場合には着色剤の分散性に優れるトナーが得られるので好ましい。環式2価カルボン酸化合物(B)の量は、帯電制御樹脂を構成する全多価カルボン酸成分の、通常、70~100モル%、特に、80~100モル%であることが好ましい。この割合が少ないと十分な

溶融性が得られないことがある。

【0017】帯電制御樹脂を構成するカルボン酸成分として、必要に応じて、鎖式2価カルボン酸化合物(D)や3価以上のカルボン酸化合物(F)を共重縮合させても良い。共重縮合可能な鎖式2価カルボン酸化合物(D)としては、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸などが挙げられる。3価以上の多価カルボン酸化合物(F)としては、トリメリット酸、ピロメリット酸、トリメシン酸などが挙げられる。鎖式2価カルボン酸化合物(D)の割合は、全カルボン酸成分の15モル%以下が好ましい。この割合が大きくなると、ポリエステル前駆体のガラス転移温度が低下してトナーの耐ブロッキング性が低下する。3価以上の多価カルボン酸化合物(F)の割合は、全カルボン酸成分の5モル%以下が好ましい。この割合が大きくなると、ポリエステルの重量平均分子量が高くなるために、トナーの溶融特性が低下して、定着性が悪くなる。

【0018】本発明の帯電制御樹脂には、環式2価アルコール(C)を共重縮合することが好ましい。環式2価アルコール(C)としては、芳香族2価アルコールと脂環族2価アルコールが挙げられ、脂環族2価アルコールが好ましい。芳香族2価アルコールとしては、パラキシリレンジメチルアルコール、メタキシリレンジメチルアルコール、オルトキシリレンジメチルアルコール、1, 4-フェニレンジメチルアルコールのエチレンオキシド付加物、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物およびプロピレンオキシド付加物などが挙げられる。脂環族2価アルコールとしては、2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン(すなわち、水素化ビスフェノールA)、1, 4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、1, 3-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、1, 2-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、2, 2, 4, 4-テトラメチル-1, 3-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、水素化ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物およびプロピレンオキシド付加物、トリシクロデカンジオール、トリシクロデカンジメタノール、ジシクロヘキシル4, 4'-ジオールなどが挙げられる。これらのうち水素化ビスフェノールAなどのビス(ヒドロキシシクロヘキシル)アルコールが好ましい。環式2価アルコール(C)の量は、帯電制御樹脂を構成する全多価アルコール成分の2~60モル%であると好ましく、2~60モル%であると更に好ましい。環式2価アルコール(B)の量が少なすぎるとガラス転移温度が低くなり、耐ブロッキング性の改善効果が低下する傾向になる、逆に脂環族2価アルコールの量が多くなりすぎると帯電制御樹脂の分子量が低くなりやすい。

【0019】帯電制御樹脂を構成する他のアルコール成分として、鎖式2価アルコール(E)を共重縮合させる

ことが好ましい。また、3価以上のアルコール(G)を共重縮合させてもよい。鎖式2価アルコール(E)としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどの直鎖状脂肪族グリコール；プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、2-エチル-2-ブチル-1, 3-プロパンジオールなどの分岐鎖状脂肪族グリコールなどが挙げられる。これらの中でも、直鎖状脂肪族グリコールが好ましく、その中でもエチレングリコールが特に好ましい。3価以上のアルコール(G)としては、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリメチロールエタン、シクロヘキサントリオール、トリス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサンなどが挙げられる。

【0020】本発明の帯電制御樹脂の分子量は、ゲルバミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定されるポリスチレン換算数平均分子量で、好ましくは5, 500~30, 000、特に好ましくは7, 500~15, 000である。分子量がこの範囲にあることによって帯電制御樹脂の分散性が良くなり、帯電の安定性が高くなる。また、本発明の帯電制御樹脂のガラス転移温度は、好ましくは50℃以上、特に好ましくは50~80℃である。ガラス転移温度が50℃以上であれば、トナーの保存性が改良される。

【0021】本発明の帯電制御樹脂は、水酸基価が通常1~100mg KOH/gであり、好ましくは5~50mg KOH/gのものである。水酸基価が小さいと、定着性が悪くなり、画像の表面に大きな凹凸が生じて平滑性が低下することがある。逆に大きいと、ホットオフセット発生温度が低くなり、さらに親水性が高くなって、環境変化によって帯電量が変化しやすい傾向にある。また、帯電制御樹脂は、高温高湿環境での水分の影響を少なくするために、芳香環をより少なくすることが好ましい。

【0022】本発明の帯電制御樹脂は、ポリエステルを製造する公知の方法(すなわち、重縮合方法)と同様の方法で得ることができる。多価カルボン酸成分と多価アルコール成分とを重縮合するにあたり、多価カルボン酸成分と多価アルコール成分とを合計した全単量体中、アルコール性反応性基の水酸基価の総数[X]が前記カルボン酸性反応性基の酸価の総数[Y]よりも小さくならない条件で行うことが、ポリエステルの分子量を高くし、且つ水酸基価を高くすることができるので好適である。アルコール性反応性基の水酸基価の総数[X]とカルボン酸性反応性基の酸価の総数[Y]との割合は

[X]/[Y]の当量比1.00以上が好ましく、1.01~1.5がより好ましく、1.03~1.3の範囲が特に好ましい。ここでアルコール性反応性基とは、エステル結合を形成させるアルコール性の官能基をいい、通常、ヒドロキシ基などが挙げられる。カルボン酸性反応性基とは、エステル結合を形成させるカルボン酸性の官能基をいい、通常、カルボキシ基又はカルボン酸誘導体基などが挙げられる。

【0023】重縮合反応は、例えば、反応温度100~300℃、好ましくは150~280℃で行われ、特に不活性ガスの存在下で行うのが好ましい。必要に応じて、トルエン、キシレンなどの、水と共沸する非水溶性の有機溶媒を使用してもよい。また重縮合反応を減圧下(通常、0.1~500mmHg、好ましくは0.5~200mmHg、より好ましくは1~50mmHg)で行ってもよい。また、この重縮合反応には、通常、エステル化触媒が用いられる。エステル化触媒としては、例えば、パラトルエンスルホン酸、硫酸、リン酸などのブレンステッド酸；酢酸カルシウム、酢酸亜鉛、酢酸マンガ、ステアリン酸亜鉛；鉄や亜鉛のアセチルアセトナート；金属アルコキシド；アルキル錫オキシド、ジアルキル錫オキシド、有機チタン化合物などの有機金属化合物；酸化スズ、酸化アンチモン、酸化チタン、酸化バナジウムなどの金属酸化物；ヘテロポリ酸などが挙げられ、得られたポリエステルを高分子量化できる点でチタンアルコキシド、ヘテロポリ酸又は鉄アセチルアセトナートが好ましい。

【0024】本発明の帯電制御樹脂を得るためには、上記カルボン酸化合物及びアルコールを、所望の組成比で仕込み一括して反応させてもよいが、分子量の調整が容易である点から次の方法が好ましい。即ち、環式2価カルボン酸化合物(B)と環式2価アルコール(C)とを、好ましくは、環式2価カルボン酸化合物(B)、環式2価アルコール(C)並びに鎖式2価カルボン酸化合物(D)及び/又は鎖式2価アルコール(E)とを、重縮合させて前駆体を得、次いで、この前駆体とスルホン酸基若しくはその塩を含有する多価カルボン酸化合物(A1)及び/又は多価アルコール(A2)とを重縮合させる。

【0025】前駆体は、そのポリスチレン換算数平均分子量が1, 500~5, 000、好ましくは、2, 000~4, 000である。数平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定されるポリスチレン換算値である。分子量がこの範囲にあることによって帯電制御樹脂の分散性が高くなる。前駆体のガラス転移温度は、好ましくは50℃以上、特に好ましくは50~80℃である。ガラス転移温度が50℃以上であればトナーの保存性が改良される。

【0026】前駆体とスルホン酸基若しくはその塩を含有する多価カルボン酸化合物(A1)及び/又は多価ア

ルコール（A2）との重縮合においては、スルホン酸基若しくはその塩を含有する多価カルボン酸化合物（A1）及び／又は多価アルコール（A2）以外の、多価カルボン酸化合物及び／又は多価アルコールを重縮合成分として用いることが好ましい。スルホン酸基若しくはその塩を含有する多価カルボン酸化合物（A1）及び／又は多価アルコール（A2）以外の、多価カルボン酸化合物及び／又は多価アルコールを用いると分子量の調整が容易になり高分子量の帯電制御樹脂を得ることができる。これらの多価カルボン酸化合物は、特に制限されず、前述したような、芳香族2価カルボン酸化合物及び脂環族ジカルボン酸化合物のような環式2価カルボン酸化合物（B）、鎖式2価カルボン酸化合物（D）、3価以上のカルボン酸化合物（F）などを挙げることができる。これらの中でも、テレフタル酸、テトラヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸のごとき、環を構成する隣り合わない2個の炭素原子それぞれにカルボキシル基又はカルボン酸誘導体基が結合した環式2価カルボン酸化合物が好ましく、テレフタル酸ビス（ヒドロキシアルキル）、テトラヒドロテレフタル酸ビス（ヒドロキシアルキル）若しくはヘキサヒドロテレフタル酸ビス（ヒドロキシアルキル）が挙げられる。これらの多価アルコールも、特に制限されず、前述したような、芳香族2価アルコールや脂環族2価アルコールのような環式2価アルコール（C）、鎖式2価アルコール（E）、3価以上のアルコール（G）などを挙げることができる。前駆体とスルホン酸基若しくはその塩を含有する多価カルボン酸化合物（A1）及び／又は多価アルコール（A2）との重縮合用いる、その他の多価カルボン酸化合物又は多価アルコールの合計量は、前駆体100重量部に対して、好ましくは10～50重量部、特に好ましくは20～40重量部である。この多価カルボン酸化合物又は多価アルコールの量が上記範囲にあることによって、流動性を損なわずに高分子量化することができるので好ましい。

【0027】本発明のトナーは、前記本発明の帯電制御樹脂と、結着樹脂と、着色剤とを含有してなるものである。本発明のトナーは、本発明の帯電制御樹脂を、後記の結着樹脂100重量部に対して通常、0.01～20重量部、好ましくは0.03～10重量部含有している。帯電制御樹脂の量が少ないと帯電制御性能が顕われず、多すぎると環境変動による帯電量の変化幅が大きくなりやすい。本発明のトナーでは、本発明の帯電制御樹脂以外に、他の帯電制御剤を併用しなくても実用上十分な帯電特性を示す。しかしながら微調整などの目的で、従来の帯電制御剤を併用してもよい。他の帯電制御剤として、各種の正帯電性又は負帯電性の帯電制御剤を用いることが可能である。例えば、カルボキシル基または含窒素基を有する有機化合物の金属錯体、含金属染料、ニグロシン等が挙げられる。より具体的には、スピロンブ

ラックTRH（保土ヶ谷化学工業社製）、T-77（保土ヶ谷化学工業社製）、ポントロンS-34（オリエント化学工業社製）、ポントロンE-84（オリエント化学工業社製）、ポントロンN-01（オリエント化学工業社製）、コピーブルーPR（クラリアント社製）等の帯電制御剤および／または4級アンモニウム（塩）基含有（メタ）アクリレート系共重合体、スルホン酸（塩）基含有アクリレート系共重合体等の他の帯電制御樹脂を挙げることができる。

【0028】本発明トナーで用いられる結着樹脂は、トナーの結着樹脂として通常に使われている重合体を使用することができる。具体的には、ポリスチレン、スチレン（メタ）アクリレート共重合樹脂、上記以外のポリエステル樹脂、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリスルホン、ポリシアノアリアルエーテル、（メタ）アクリレート樹脂、ノルボルネン系樹脂、スチレン系樹脂の核水添物、スチレンーイソプレネースチレンブロックポリマーの核水添物などが挙げられる。

【0029】本発明で用いられる着色剤としては、黒色着色剤、イエロー着色剤、マゼンタ着色剤、シアン着色剤などがある。黒色着色剤としては、カーボンブラック、ニグロシンベースの染料類；コバルト、ニッケル、四三酸化鉄、酸化鉄マンガ、酸化鉄亜鉛、酸化鉄ニッケル等の磁性粒子；などを挙げることができる。カーボンブラックを用いる場合、一次粒径が20～40nmであるものを用いると良好な画質が得られ、またトナーの環境への安全性も高まるので好ましい。イエロー着色剤としては、アゾ系顔料、縮合多環系顔料等の化合物が用いられる。具体的にはC. I. ピグメントイエロー3、12、13、14、15、17、62、65、73、83、90、93、97、120、138、155、180および181等が挙げられる。マゼンタ着色剤としては、アゾ系顔料、縮合多環系顔料等の化合物が用いられる。具体的にはC. I. ピグメントレッド48、57、58、60、63、64、68、81、83、87、88、89、90、112、114、122、123、144、146、149、163、170、184、185、187、202、206、207、209、251、C. I. ピグメントバイオレット19、等が挙げられる。シアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アントラキノ化合物等が利用できる。具体的にはC. I. ピグメントブルー2、3、6、15、15：1、15：2、15：3、15：4、16、17、および60等が挙げられる。これら着色剤の量は、結着樹脂100重量部に対して、通常、0.1～50重量部、好ましくは1～20重量部である。

【0030】本発明のトナーは、低温定着性の改善、フィルム防止などの観点から離型剤を含有していても

よい。離型剤としては、例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリブチレンなどのポリオレフィンワックス類；キャンデリラ、カルナウバ、ライス、木ロウなどの植物系天然ワックス；パラフィン、マイクロクリスタリン、ペトロラクタムなどの石油系ワックス；フィッシュアトロブシュワックスなどの合成ワックス；ペンタエリスリトールテトラミリストート、ペンタエリスリトールテトラパルミテート、ジペンタエリスリトールヘキサミリストートなどの多官能エステル化合物などが挙げられる。これらは1種あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0031】これらのうち、合成ワックス（特にフィッシュアトロブシュワックス）、石油系ワックス、多官能エステル化合物などが好ましい。これらのなかでも示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時の吸熱ピーク温度が30～200℃、好ましくは50～180℃、特に好ましくは60～160℃の範囲にあるペンタエリスリトールエステルや、同吸熱ピーク温度が50～80℃の範囲にあるジペンタエリスリトールエステルなどの多官能エステル化合物が、トナーとしての定着・剥離性バランスの面で特に好ましい。とりわけ分子量が1000以上であり、スチレン100重量部に対し25℃で5重量部以上溶解し、酸価が10mg/KOH以下であるジペンタエリスリトールエステルは、定着温度低下に著効を示す。吸熱ピーク温度は、ASTM D3418-82によって測定された値である。上記離型剤の量は、結着樹脂100重量部に対して、通常、0.1～20重量部、好ましくは1～15重量部である。

【0032】本発明のトナーは、体積平均粒径（ d_v ）が1～10 μm 、好ましくは3～8 μm であり、体積平均粒径と個数平均粒径（ d_p ）の比（ d_v/d_p ）が1～2.0、好ましくは1～1.5である。また、トナーの長径 r_l を短径 r_s で割った値（ r_l/r_s ）が1～1.3の範囲であることが好ましい。この比が大きくなると、感光体上のトナー像を紙等の転写材に転写する転写性が低下したり、画像形成装置のトナー収納部に該トナーを納めたときにトナー同士の摩擦が大きくなるので外添剤が剥離したりして、耐久性が低下することがある。

【0033】本発明のトナーは、120℃での熔融粘度が、通常、10,000Pa・s以下、好ましくは100～10,000Pa・s、より好ましくは1,000～8,000Pa・sである。このような熔融粘度を持つトナーによれば高速での印刷によっても高画質が実現する。粘度測定は、フローテスターを用いて測定することができる。また、フローテスターによる軟化温度が、通常、50～80℃、好ましくは60～70℃であり、流出開始温度が、通常90～150℃、好ましくは100～130℃である。軟化温度が低いと保存性が低下することがあり、逆に高いと定着性が低下することがあ

る。流出開始温度が低いとホットオフセット耐性が低下することがあり、逆に高いと定着性が低下することがある。本発明のトナーは、示差走査熱量計によるガラス転移温度が、通常、0～80℃、好ましくは40～70℃である。ガラス転移温度が低いと保存性が低下することがあり、逆に高いと定着性が低下することがある。

【0034】本発明のトナーは、テトラヒドロフラン（THF）不溶分量が、通常、0～50%、好ましくは0～20%である。50%以上では、グロスの低下や透明性の悪化が発生する。THF不溶分量は後述の方法によって測定することができる。本発明に用いる好ましいトナーは、誘電体損測定器による体積固有抵抗値（ ρ_g （ $\Omega \cdot \text{cm}$ ））が、通常10～13、好ましくは10.5～12.5のものである。体積固有抵抗値が小さいと、カブリが発生することがあり、逆に大きいと、トナー飛散、カブリ、フィルミングまたはクリーニング不良が発生することがある。また、本発明のトナーは、高温高湿環境（H/H環境）、低温低湿環境（L/L環境）での帯電量変化が少ないこと、所謂環境安定性が高いことが好ましい。その際、各環境間での帯電量の変化量は5 $\mu\text{C/g}$ 以下であることが好ましい。環境安定性が低い場合、カブリが発生することがある。

【0035】本発明のトナーは、温度170℃で熔融して膜厚20 μm にしたトナーの面積100 $\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ 中に観察される長径0.2 μm 以上の着色剤粒子数が、50個以下、好ましくは30個以下、さらに好ましくは20個以下である。この数が多いとカラー画像の鮮明な色調の再現に必要な透明性等の分光特性に悪くなり、カブリが多くなり、印字濃度が低くなることがある。分光特性は、市販のプリンターで色別にベタの印字を行い、その色調を分光色差計で測定する。

【0036】また、本発明のトナーは、上述したトナーの外部を他の重合体により被覆することでコアシェル構造（カプセル構造ともいう）の粒子とすることができる。コアシェル構造粒子では、内部（コア層）の低軟化点物質をそれより高い軟化点を有する物質で内包化することにより、定着温度の低温化と保存時の凝集防止とのバランスを取ることができるので好ましい。

【0037】コアシェル型トナーの場合、コア層を構成する重合体のガラス転移温度は、通常0～80℃、好ましくは40～60℃である。ガラス転移温度が高すぎると定着温度が高くなることがあり、逆に低すぎると、保存性が低下することがある。また、シェル層を構成する重合体のガラス転移温度は、結着樹脂としてコア層を構成する重合体のガラス転移温度よりも高くなるように設定する必要がある。シェル層を構成する重合体のガラス転移温度は、トナーの保存性を向上させるために、通常50～130℃、好ましくは60～120℃、より好ましくは80～110℃である。これより低いと保存性が低下することがあり、逆に高いと定着性が低下すること

がある。コア層を構成する重合体のガラス転移温度とシェル層を構成する重合体のガラス転移温度の差は、通常10℃以上、好ましくは20℃以上、より好ましくは30℃以上である。この差より小さいと保存性と定着性のバランスが低下することがある。

【0038】コアシェル型トナーのコア層とシェル層との重量比率は特に限定されないが、通常80/20～99/0.1で使用ある。シェル層の割合が上記割合より小さいと保存性が悪くなり、逆に、上記割合より大きいと低温で定着し難くなることもある。

【0039】さらにトナー中の残留金属（イオン）量を制限するのが望ましい。特にマグネシウムやカルシウムなどの金属（イオン）が現像剤中に残留していると、高温条件下では吸湿を起こし現像剤の流動性を低下させ、画質に悪影響を及ぼすことがある。マグネシウムやカルシウム（以下、単に残留金属という）の現像剤中の含有量の少ないものは、高温高温条件下でも、1分間に30枚以上を印刷できる高速機で高い印字濃度、カブリのない良好な画質を与えることができる。残留金属量は、好ましくは170ppm以下、より好ましくは150ppm以下、特に好ましくは120ppm以下である。残留金属を低減させるには、例えばトナー製造工程の脱水段階で、連続式ベルトフィルターやサイホンピーラー型セントリフュージなどの洗浄脱水機などを用いて脱水、洗浄を繰り返し行い、乾燥すればよい。

【0040】本発明のトナーは、その製法によって特に限定されない。例えば、本発明の帯電制御樹脂、結着樹脂、着色剤及びその他の添加剤を、ニーダやロール等を用いて熔融混練し、次いで固化させ、粉碎し、分級することによって調製することができる。また、結着樹脂の原料である重合性単量体に、着色剤、本発明の帯電制御樹脂及びその他の添加剤等を混合し、その混合物を水中にて液滴化し、懸濁重合、乳化重合などの方法で重合して、必要に応じて粒子どうしを会合させることによって調製することができる。重合によってトナーを調製する場合、予め、本発明の帯電制御樹脂と着色剤とをロール等を用いて混練して、帯電制御樹脂組成物としたものを重合性単量体に添加することが好ましい。

【0041】本発明のトナーは、そのまま電子写真の現像に使用することもできるが、通常は、トナーの帯電性、流動性、保存安定性などを調整するために、トナー粒子表面に、該トナー粒子よりも小さい粒径の微粒子（以下、外添剤という。）を付着又は埋設させて使用する。外添剤としては、無機粒子や有機樹脂粒子が挙げられる。無機粒子としては、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウムなどが挙げられる。有機樹脂粒子としては、メタクリル酸エステル重合体粒子、アクリル酸エステル重合体粒子、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体粒子、スチレン-アクリル酸エステル

共重合体粒子、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、シェルがメタクリル酸エステル共重合体でコアがスチレン重合体で形成されたコアシェル型粒子などが挙げられる。磁性一成分系現像剤の場合には、鉄、コバルト、ニッケル、あるいはそれらを主体とする合金、あるいはフェライト等の酸化物、を含んでも良い。これらのうち、無機酸化物粒子、特に二酸化ケイ素粒子が好適である。また、これらの微粒子表面を疎水化処理することができ、疎水化処理された二酸化ケイ素粒子が特に好適である。外添剤の量は、特に限定されないが、トナー粒子100重量部に対して、通常、0.1～6重量部である。外添剤は2種以上を組み合わせる用いても良い。外添剤を組み合わせる用いる場合には、平均粒子径の異なる無機粒子同士または無機粒子と有機樹脂粒子を組み合わせる方法が好適である。外添剤を前記トナー粒子に付着させるには、通常、外添剤とトナー粒子とをヘンシェルミキサーなどの混合器に仕込み、攪拌して行う。また、前述した水中での重合によってトナーを調整する場合には外添剤を水分散しトナー粒子の水分散体と混合攪拌した後に粉霧乾燥するなどの湿式方式を用いることもできる。

【0042】本発明の電子写真用トナーは良好なる画像特性、定着特性、耐ブロッキング性、保存安定性と耐塩ビ可塑性、帯電安定性を兼備する。これは本発明に用いられる帯電制御樹脂が比較的高いガラス転移温度を保持した状態において高温での低熔融粘度を実現し、さらに塩化ビニル系樹脂、消しゴム等に含有される可塑性との親和性が低いために、現像されたトナー像へ可塑性が移行し難く、またトナー像そのものが致密であるためにトナー像中の色材のブリードが抑制されるためである。したがって本発明の帯電制御樹脂を用いたトナーによる複写物を塩ビ系透明シート等に接触させた状態において長期間保存した場合においても色移り、シートへのトナーの付着等を生じさせ難い。

【0043】本発明の帯電制御樹脂は、着色における発色性に優れ、また着色剤に対する安定性が高いため、高い耐光堅牢度を示す。また本発明におけるトナーは、透明性に優れるため、単色の場合の着色のみならず、他の色と重ねた場合の混色性が良好であるため、中間色の再現性に優れている。またオーバーヘッドプロジェクター等に用いられる透明フィルム上に画像を形成した場合には、スクリーンに投影された画像においても良好なる色調を示す。

【0044】

【実施例】次に、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。これらの例中の部および％は、特記がない限り重量基準である。本実施例では、以下の方法で評価した。

1. ポリエステル樹脂特性

(1) 数平均分子量

ポリエステルの数平均分子量は、GPC法に従って、標準ポリスチレン換算量として算出する。

(2) 水酸基価

ポリエステルの水酸基価は、「基準油脂分析試験法」(日本油化学協会)の2、4、9、2-83項に記載される方法に準じて測定する。単位は mg KOH/g である。

(3) ガラス転移温度

ポリエステル樹脂のガラス転移温度(T_g)は、JIS K 7121に規定されたDSC法に準じて測定する。単位は $^{\circ}\text{C}$ である。

【0045】2. トナー特性

(1) トナーの粒径

重合体粒子の体積平均粒径(d_v)及び粒径分布即ち体積平均粒径と個数平均粒径(d_p)との比(d_v/d_p)はマルチサイザー(ベックマン・コールター社製)により測定した。このマルチサイザーによる測定は、アパーチャー径: $100\mu\text{m}$ 、媒体: イソトンII、測定粒子個数: 100000 個の条件で行った。

(2) トナー形状

トナーの形状は走査型電子顕微鏡で写真を撮り、その写真をネクスス9000型の画像処理装置で読み込み、トナーの長径を短径で割った値(r_l/r_s)を測定した。この時のトナーの測定個数は100個で行った。

(3) 溶融粘度

フローテスター(島津製作所製、CFT-500C)を用いて、試料量を1.0~1.3gとして、下記の測定条件で測定し、 120°C における溶融粘度を測定した。開始温度: 35°C 、昇温速度: $3^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 、予熱時間: 5分、シリンダー圧力: $10.0\text{Kg}\cdot\text{f}/\text{cm}^2$ 、ダイス直径: 0.5mm 、ダイス長さ: 1.0mm 、剪断応力: $2.451\times 10^5\text{Pa}$

(4) THF不溶分量

トナーを1g精秤して、円筒ろ紙(アドバンテック社製、86Rサイズ $28\times 100\text{mm}$)に入れ、それをソックスレー抽出器にかけ、THFを下部のフラスコに入れ、6時間抽出する。抽出後、抽出溶媒を回収し、抽出溶媒中に抽出された可溶性樹脂分をエバポレータにて分離後、精秤して、以下の計算から算出した。

THF不溶分量(%) = $(T-S)/T \times 100$

T: トナーサンプル量(g)

S: 抽出固形分量(g)

【0046】(5) 体積固有抵抗値

トナーの体積固有抵抗値は、トナー約3gを直径5cmの錠剤成型器に入れ、約100kgの荷重を1分間かけて試験片を作製し、それを誘電体損測定器(商品名: TRS-10型、安藤電気社製)を用い、温度 30°C 、周波数1kHzの条件下で測定した。

(6) 帯電量

L/L (温度 10°C 、湿度 $20\%\text{RH}$)、 H/H (温度

35°C 、湿度 $80\%\text{RH}$)環境下における帯電量を測定し、その環境変動の状況を評価した。トナーの帯電量は、市販プリンター(24枚機)にトナーを入れ、前記環境下で1昼夜放置後、ハーフトーンの印字パターンを5枚印字し、その後、現像ローラ上のトナーを吸引式帯電量測定装置に吸引し、帯電量と吸引量から単位重量当たりの帯電量を測定した。

(7) 着色剤分散性

スライドガラスに適量のトナーをのせ、その上からカバーガラスを掛け、それをホットプレートにて 170°C まで加熱してトナーを熔融させ、次に、カバーガラスで力を加え、トナーを押し潰した。膜厚計(アンリツ社製、商品名: K-402B)で測定したトナーの厚みが $20\mu\text{m}$ の部分、光学顕微鏡にて観察し、 $100\mu\text{m}$ 平方に存在する、長径が $0.2\mu\text{m}$ 以上の着色剤粒子の個数を数えた。

【0047】3. 画質評価

(1) 印字温度

市販の非磁性一成分現像方式のプリンター(沖データ社製、商品名「マイクロライン3010c」)に印字用紙をセットし、現像装置にトナーを入れ、温度 35°C 及び湿度 80% の(H/H)環境下で一昼夜放置後、5%印字濃度で初期から連続印字を行い、20,000枚目印字時に黒ベタ印字を行い、McBeth社製透過式画像濃度測定機を用いて、印字濃度を測定した。

(2) カブリ

前述したプリンターを用いて、温度 35°C 及び湿度 80% の(H/H)環境下で一昼夜放置後、5%印字濃度で連続印字を行い、20,000枚印字後に、印字を途中で停止させ、現像後の感光体上にある非画像部のトナーを粘着テープ(住友スリーエム社製スコッチメンディングテープ810-3-18)に付着させた。それを印字用紙に貼り付け、その白色度(B)を白色度計(日本電色製)で測定した。同様に、粘着テープだけを印字用紙に貼り付け、その白色度(A)を測定した。カブリ値は、カブリ(%) = $(A-B)$ の計算式で算出した。この値の小さい方が、カブリが少ないことを示す。

【0048】[前駆体の合成]

(合成例1) 攪拌機、温度計、還流冷却管、分水管および窒素ガス導入管を備えた三ツ口フラスコに、4-メチルーヘキサヒドロフタル酸無水物545部、2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)-プロパン284部、及びエチレングリコール171部を仕込んだ。水酸基価の総数[X]/酸価の総数[Y]の比は1.20である。窒素ガスを導入しながら攪拌を行い、反応中に生成する水を除去しながら 200°C で3時間反応させた。次にテトラブトキシチタネート0.5部を添加し、反応温度を 220°C に上げてフラスコ内の圧力を少しずつ減じ、1.5時間後に5mmHg以下にし、その後さらに3時間反応を続けて、ポリエステル前駆体(1)を得

た。得られたポリエステル前駆体Aは数平均分子量が2,050、水酸基価が68mg KOH/g、ガラス転移温度が62℃であった。

【0049】（合成例2）攪拌機、温度計、還流冷却管、分水管および窒素ガス導入管を備えた三口フラスコに、4-メチル-ヘキサヒドロフタル酸無水物484部、2,2-ビス（4-ヒドロキシシクロヘキシル）-プロパン373部、及びエチレングリコール143部を仕込んだ。水酸基価総数〔X〕/酸価〔Y〕の比は1.10である。窒素ガスを導入しながら攪拌を行い、反応中に生成する水を除去しながら200℃で3時間反応させた。次に鉄アセチルアセトネート0.3部を添加し、反応温度を220℃に上げてフラスコ内の圧力を少しずつ減じ、1.5時間後に5mmHg以下にし、その後さらに3.5時間反応を続けて、ポリエステル前駆体（I1）を得た。得られたポリエステル前駆体Bは数平均分子量が3,440、水酸基価が53mg KOH/g、ガラス転移温度が70℃であった。

【0050】〔ヘキサヒドロテレフタル酸ビス（β-ヒドロキシエチル）の合成〕

（合成例3）攪拌機、温度計、還流冷却管、分水管および窒素ガス導入管を備えた三口フラスコに、1,4-シクロヘキサジカルボン酸557部、及びエチレングリコール443部を仕込んだ。窒素ガスを導入しながら攪拌を行い、反応中に生成する水を除去しながら180℃で5時間反応させた。反応温度を200℃に上げてフラスコ内の圧力を少しずつ減じ、1.5時間後に5mmHg以下にし、その後さらに2時間反応を続けて、ヘキサヒドロテレフタル酸ビス（β-ヒドロキシエチル）を得た。ヘキサヒドロテレフタル酸ビス（β-ヒドロキシエチル）は無色透明の液体であった。

【0051】〔帯電制御樹脂の合成〕

（実施例1）攪拌機、温度計、還流冷却管、分水管および窒素ガス導入管を備えた三口フラスコに、合成例1で得られたポリエステル前駆体（I）80部、および5-Naスルホイソフタル酸メチルエステル2部および合成例3で得られたヘキサヒドロテレフタル酸ビス（β-ヒドロキシエチル）18部を仕込んだ。窒素ガスを導入しながら攪拌を行い、反応中に生成する水を除去しながら200℃で5時間反応させた。鉄アセチルアセトネート0.3部を添加し、反応温度を220℃に上げてフラスコ内の圧力を少しずつ減じ、1.5時間後に5mmHg以下にして、さらに5時間反応を続けて、ポリエステル樹脂（I11）を得た。得られたポリエステル樹脂Cは、数平均分子量が11,420、水酸基価が12mg KOH/g、ガラス転移温度が63℃の淡黄色透明の固体であった。

【0052】（実施例2）攪拌機、温度計、還流冷却管、分水管および窒素ガス導入管を備えた三口フラスコに、合成例2で得られたポリエステル前駆体（I1）

80部、5-Naスルホイソフタル酸メチルエステル5部および合成例3で得られたヘキサヒドロテレフタル酸ビス（β-ヒドロキシエチル）15部を仕込んだ。窒素ガスを導入しながら攪拌を行い、反応中に生成する水を除去しながら200℃で5時間反応させた。鉄アセチルアセトネート0.5部を添加し、反応温度を220℃に上げてフラスコ内の圧力を少しずつ減じ、1.5時間後に5mmHg以下にし、さらに5時間反応を続けて、ポリエステル樹脂（I1V）を得た。得られたポリエステル樹脂Dは、数平均分子量が10,860、水酸基価が16mg KOH/g、ガラス転移温度が68℃の淡黄色透明の固体であった。

【0053】（参考例1）攪拌機、温度計、還流冷却管、分水管および窒素ガス導入管を備えた三口フラスコに、合成例2で得られたポリエステル前駆体（I）80部および合成例3で得られたヘキサヒドロテレフタル酸ビス（β-ヒドロキシエチル）20部を仕込んだ。窒素ガスを導入しながら攪拌を行い、反応中に生成する水を除去しながら200℃で5時間反応させた。鉄アセチルアセトネート0.5部を添加し、反応温度を220℃に上げてフラスコ内の圧力を少しずつ減じ、1.5時間後に5mmHg以下にし、さらに5時間反応を続けて、ポリエステル樹脂（V）を得た。得られたポリエステル樹脂（V）は、数平均分子量が11,800、水酸基価が10mg KOH/g、ガラス転移温度が62℃の淡黄色透明の固体であった。

【0054】〔トナーの製造〕

（実施例3）イオン交換水250部に塩化マグネシウム（水溶性多価金属塩）9.8部を溶解した水溶液に、イオン交換水50部に水酸化ナトリウム（水酸化アルカリ金属）6.9部を溶解した水溶液を攪拌下で徐々に添加して、水酸化マグネシウムコロイド（難水溶性の金属水酸化物コロイド）分散液を調製した。生成した前記コロイドの粒径分布を液滴の個数平均粒径D50（個数粒径分布の50%累積値）とD90（個数粒径分布の90%累積値）は、粒径分布測定装置（SALD2000A型、島津製作所株式会社製）により測定した。この粒径分布測定器による測定においては、屈折率=1.55-0.20i、超音波照射時間=5分間、液滴測定時の分散媒として10%食塩水使用の条件で行った。

【0055】スチレン80.5部及びアクリル酸ブチル19.5部からなるコア用重合性単量体組成物と、帯電制御樹脂として実施例1で製造したポリエステル樹脂（I11）1部、カーボンブラック（三菱化学社製、商品名「#25B」）7部、t-ドデシルメルカプタン2部及びジペンタエリスリトールヘキサミリストート10部とをメディア型湿式粉碎機を用いて湿式粉碎を行い、コア用単量体組成物を得た。一方、メタクリル酸メチル2部と水100部を超音波乳化機にて微分散化処理して、シェル用重合性単量体の水分散液を得た。シェル用

重合性単量体の液滴の粒径は、(SALD2000A型、島津製作所株式会社製)で測定したところ、D90が $1.6\mu\text{m}$ であった。

【0056】前記により得られた水酸化マグネシウムコロイド分散液(コロイド量4部)に、前記コア用単量体組成物を投入し、液滴が安定するまで攪拌し、そこに α -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(日本油脂社製、商品名「パーブチルO」)5部を添加後、エバラムイラー(荏原製作所社製、機種名「MDN303V」)を用いて、15,000rpmの回転数で30分間高剪断攪拌して、単量体組成物の液滴を造粒した。この造粒したコア用重合性単量体組成物の水分散液を、攪拌翼を装着した反応器に入れ、 90°C で重合反応を開始させ、重合転化率がほぼ100%に達したときに、サンプリングし、コアの粒径を測定した。この結果、体積平均粒径(d_v)は $7.2\mu\text{m}$ であった。更に、前記シェル用重合性単量体の水分散液、及び2,2'-アゾビス(2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド(和光純薬社製、商品名「VA-086」)0.2部を、蒸留水65部に溶解した水溶液を反応器に入れた。8時間重合を継続した後、反応を停止し、 $\text{pH}9.5$ のトナー粒子の水分散液を得た。

【0057】前記により得たトナー粒子の水分散液を攪拌しながら、硫酸により系の pH を5以下にして酸洗浄(25°C 、10分間)を行い、濾過により水を分離した後、新たにイオン交換水500部を加えて再スラリー化し水洗浄を行った。その後、再度、脱水と水洗浄を数回繰り返し行って、固形分を濾過分離した後、乾燥機にて 45°C で2昼夜乾燥を行い、トナー粒子を得た。乾燥したトナー粒子を取り出し、測定した体積平均粒径(d_v)は $7.2\mu\text{m}$ であり、体積平均粒径(d_v)/個数

平均粒径(d_p)は1.23であった。 r_l/r_s は1.1、ゲル量は11%であった。また、単位面積中に存在する、長径が $0.2\mu\text{m}$ 以上の着色剤粒子の数は2個であった。前記により得られたトナー粒子100部に、疎水化処理されたコロイダルシリカ(アエロジル社製、商品名「R972」)0.6部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合してトナーを調製した。得られたトナーの特性及び画像等の評価を表1に示す。

【0058】(実施例4)実施例3において、帯電制御樹脂としてポリエステル樹脂(III)の代わりにポリエステル樹脂(IV)を用いた他は、実施例3同様にしてトナーを得た。得られたトナーの特性及び画像の評価結果を表1に示す。

【0059】(比較例1)実施例3において、コア用重合性単量体組成物中に、帯電制御樹脂の代わりに参考例1で製造したポリエステル樹脂(V)1部を用い、また帯電制御剤としてサリチル酸金属塩系帯電制御剤(オリエント化学工業社製、商品名「ボントロンE-84」)2部を用いた他は、実施例1と同様にしてトナーを得た。得られたトナーの特性及び画像等の評価を表1に示す。

【0060】(比較例2)実施例3において、帯電制御樹脂としてポリエステル樹脂(III)の代わりに、スチレン・アクリル酸ブチル・2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(重量平均分子量12,000、ガラス転移温度 67°C 、官能基量7%)を用いた他は、実施例3と同様にしてトナーを得た。得られたトナーの特性及び画像等の評価を表1に示す。

【0061】

【表1】

| | 実施例 | | 比較例 | |
|--|------|------|------|------|
| | 3 | 4 | 1 | 2 |
| トナー特性 | | | | |
| $d_v(\mu\text{m})$ | 7.3 | 7.1 | 7.6 | 7.4 |
| d_v/d_p | 1.21 | 1.19 | 1.25 | 1.23 |
| 形状(r_l/r_s) | 1.2 | 1.1 | 1.2 | 1.2 |
| 熔融粘度(Pa·s) | 6600 | 5800 | 6900 | 7900 |
| THF不溶分量(%) | 16 | 12 | 18 | 21 |
| 体積固有抵抗($\log(\Omega\cdot\text{cm})$) | 11.5 | 11.6 | 10.6 | 11.1 |
| L/L帯電($\mu\text{C/g}$) | -28 | -41 | -14 | -33 |
| H/H帯電($\mu\text{C/g}$) | -26 | -40 | -8 | -15 |
| 着色剤分散性(個) | 5 | 3 | 173 | 15 |
| 画像評価 | | | | |
| 印字濃度 | 1.52 | 1.48 | 1.18 | 1.39 |
| カブリ | 0.5 | 0.7 | 10.6 | 11.3 |

【0062】表1より、本発明の帯電制御樹脂を使用しなかった比較例1及び比較例2のトナーは、カブリが多く、印字濃度も低いことがわかる。これに対して、本発明の帯電制御樹脂を用いたトナーは、環境安定性が高く、顔料分散性が良好で、カブリが少なく、印字濃度を高くできることが分かる。

【0063】

【発明の効果】本発明の帯電制御樹脂を用いた電子写真用トナーは、省電力、クイックスタートが可能な耐熱フィルムとサーマルヘッドを組み合わせた定着機器においても、定着開始温度とオフセット開始温度との間隔が広く、良好な低温定着特性と、高い定着画像の表面平滑性

と、高温保存性を示す。また、帯電量の安定性に優れ、着色剤の分散性に優れるので、カラー画像の再現性が高く、鮮明な画像を得ることができ、カブリが少なく、印字濃度も高くすることができ、塩化ビニル樹脂シ

ートへの色写りや貼り付きを起こし難い。更に、帯電制御樹脂中に共重縮合されているスルホン酸基等を含有する単量体量を変えることによって、トナーの帯電量を制御することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H005 AA06 CA08 DA02
4J029 AA01 AB07 AC02 AE18 BA02
BA03 BA04 BA05 BA07 BA08
BA10 BB06A BD02 BD03A
BD07A BD09A BF09 BF10
BF16 BF19 BF23 BF25 BH02
CB04A CB05A CB06A CB10A
CC05A CC06A CD03 CH02
DB01 DB02 FC35 FC36 HA01
HB01 HB02 JE18